

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-232247

(43)Date of publication of application : 18.11.1985

(51)Int.Cl.

B01J 27/28

B01J 38/50

// C07C 57/05

(21)Application number : 59-087834

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 02.05.1984

(72)Inventor : NAKAMURA ISAO

TSUNEKI HIDEAKI

UEJIMA RIKUO

## (54) REGENERATION OF HETERO-POLYACID TYPE CATALYST

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To regenerate a hetero-polyacid type catalyst, of which the activity is deteriorated, to a catalyst showing catalytic capacity same to or more than that of the initial catalyst with good reproducibility, by treating said deteriorated catalyst with a nitrogen-containing heterocyclic compound.

**CONSTITUTION:** A catalyst, which is an oxidation catalyst used in producing methacrylic acid by the catalytic gaseous phase oxidation of metacrolein and isobutylaldehyde, and contains hetero-polyacid such as molybdenic acid or molybdo vanadinic acid or a hetero-poliacid salt thereof in the composition thereof and is deteriorated in its activity, is dispersed in water without being isolated as compounds of respective constitutional elements while one or more of a nitrogen-containing heterocyclic compound selected from pyridine, pyperidine, pyrimidine, quinoline, isoquinoline and derivatives thereof is added to the resulting dispersion to treat the deteriorated catalyst.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑱ 公開特許公報 (A) 昭60-232247

⑤Int.Cl. <sup>4</sup> B 01 J 27/26 38/50 // C 07 C 57/05	識別記号 7059-4G 7059-4G 6464-4H	序内整理番号 7059-4G 6464-4H	④公開 昭和60年(1985)11月18日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)
---	---------------------------------------	------------------------------	--

⑤発明の名称 ヘテロポリ酸系触媒の再生方法

⑥特 願 昭59-87834  
⑦出 願 昭59(1984)5月2日

⑧発明者 中村伊佐夫 東大阪市森河内448番地  
常木英昭 大阪市東淀川区小松3丁目3番7号  
植嶋陸男 西宮市奥畠6番134号604  
⑨出願人 日本触媒化学工業株式会社 大阪市東区高麗橋5丁目1番地  
⑩代理人 山口剛男

## 明細書

## 1. 発明の名称

ヘテロポリ酸系触媒の再生方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 接触気相反応により有機化合物を酸化するに際し使用する酸化触媒であつてその組成物中にモリブドリウム酸および/またはモリブドバナドリン酸なるヘテロポリ酸あるいはそれぞれのヘテロポリ酸塩を含んでなりかつ活性の劣化した当該触媒を水性媒体中に分散せしめ、含窒素ヘテロ環化合物で処理することを特徴とするヘテロポリ酸系触媒の再生方法。
- (2) 含窒素ヘテロ環化合物がビリジン、ビペリジン、ビペラジン、ビリミジン、キノリン、インキノリンおよびこれらの化合物の誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲に記載の方法。

## 3. 発明の詳細を説明

本発明は、接触気相反応において、活

性劣化した触媒の再生方法に関する。詳しく述べると本発明はメタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ酪酸などを接触気相反応せしめメタクリル酸を製造する際に用いられるヘテロポリ酸系触媒において、これを連続して反応に供し、その結果活性の劣化した当該ヘテロポリ酸系触媒を反応管より取り出した後、触媒物質を構成する各々の元素の化合物を単離することなく、含窒素ヘテロ環化合物で処理することにより再び、賦活された触媒として調製することを特徴とするヘテロポリ酸系触媒の再生方法に関する。

メタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ酪酸等をそれぞれ気相反応せしめメタクリル酸を製造するに際し用いられる触媒としてリソモリブデンあるいはリソモリブデン-バナジウムの元素からなるヘテロポリ酸あるいはそれらの塩を主成分とする触媒が優れた効果を発揮することが一般に知られており、またそれに関する報告も数多く出されている。

一般に、工業的気相反応は長期間連続して

行なうことが前提となつており、その間、触媒には多大な熱的負荷がかかるため物理的、化学的に好ましからざる変化が起こり、次第に反応の継続が困難になる。その結果、一定期間を過ぎると触媒を反応管から抜き出し、新たに調製した触媒を充填する必要があり、この際の触媒費は経済的に大きな負担になる。

このように気相酸化を工業的に連続して行なう場合、触媒寿命の延命方法あるいは使用後の触媒の回収・再活性化方法等が経済的な観点から重要な課題となつており、それに関する研究が留められてきた。

接触気相反応に使用することにより触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒の回収および再生方法に関しては、既に、特開昭56-163755号および特開昭58-156351号各公報明細書に報告されているが、特開昭56-163755号の明細書によれば、活性劣化触媒から、その有効成分を化学的方法で分離し再利用するものであり、工業的見地からすると経済的な方法とは言えない。

- 3 -

簡単な操作を加えるのみで、この処理混合物から触媒として再び調製した場合、初期触媒と同等あるいはそれ以上の触媒性能を示す触媒に再生でき、また劣化触媒全量を簡単な方法でしかも再現性良く新たな触媒に調製し直すことができ、経済的にも非常に有利な方法となることを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明の方法に従えば、劣化した触媒すべてを次の触媒調製の原料に供することができるとともに、すぐれた触媒性能を呈する特定の構造組成をもつた触媒に調製することができるという工業的な面から見れば非常に経済的価値があり、かつ信頼性の高いものであることがわかつた。

すなわち、本発明は以下の如く特定されうるものである。

(1) 接触気相反応により有機化合物を酸化する際に使用する酸化触媒であつて、その組成物中にモリブドリン酸および/またはモリブドバナドリン酸を含むヘテロポリ酸あるいはそれらのヘテロポリ酸塩を含んでおりかつ活性の劣化し

また特開昭58-156351号公報明細書では活性の劣化した触媒を反応器から取り出すことなく比較的低い温度で長時間水蒸気を通じることによる触媒の再生方法を提案しているが、触媒の活性は回復するもののメタクリル酸選択性は当初の性能に比べ格段に低く再生効果は十分ではない。

本発明者らは、先に述べた有機化合物の気相酸化に際し、ヘテロポリ酸系触媒を用いて、長期間連続反応を行ない、触媒活性が徐々に低下していく事実を認め、この活性の低下した触媒について種々の分析を行なつたところ、その比表面積が反応使用前の触媒のものに比べ減少し、しかもヘテロポリ酸化合物の構造が一部崩壊しているなど種々性能劣化の原因となる変化を確認した。

ここに、本発明者らは、活性劣化したヘテロポリ酸系触媒を工業的に有利かつ経済性よく回収・再生利用する方法について試験検討した結果、活性劣化した触媒をそれぞれの構成元素の化合物として単離することなく該触媒を水に分散させ、これに含窒素ヘテロ環化合物を加え処理するとい

- 4 -

た当該触媒を水中に分散せしめ、含窒素ヘテロ環化合物で処理することを特徴とするヘテロポリ酸系触媒の再生方法。

(2) 含窒素ヘテロ環化合物がビリジン、ビペリジン、ビペラジン、ビリミジン、キノリン、インキノリンおよびこれらの化合物の誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも1種である上記(1)記載の方法。

以下、詳しく本発明を説明する。

本発明が対象とするヘテロポリ酸系触媒としては、その組成物中にモリブドリン酸および/またはモリブドバナドリン酸なるヘテロポリ酸あるいは各々のヘテロポリ酸のアルカリ金属性、アルカリ土類金属などの金属塩を含むものを主成分として含有する触媒が挙げられる。

また、本発明の再生処理に使用される含窒素ヘテロ環化合物としては、上記ヘテロポリ酸と塩を形成するものでしかも脱離可能な化合物が挙げられ、とくに好ましい含窒素ヘテロ環化合物として

- 5 -

-308-

- 6 -

は、ビリジン、ビペリジン、ビペラジン、ビリミジン、キノリン、インキノリンまたはこれらのアルキル置換誘導体であり、さらにこれら化合物の硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩といった無機塩類の使用は、触媒再生時の爆発防止や、これら化合物の回収・再使用という面できわめて好都合となるものである。

本発明の再生方法を、触媒として、たとえばモリブドバナドリン酸の一部をルビジウムおよび／またはセシウムのようなアルカリ金属塩にしたものを主成分としたヘテロポリ酸系網成物を用い、また含銅素ヘテロ環化合物として、たとえばビリジンを用いた場合について述べると、まず公知の方法で調製したヘテロポリ酸系触媒を通常適用される反応温度よりかなり高い温度、すなわち380℃で、また空間速度も高めてメタクロレインの酸化反応を500時間連続して行ないかくして触媒に通常考えられる以上の大きな負荷をかけ触媒の劣化を強制的に促進させた。この劣化触媒を通常の反応条件下で反応したところメタクロレイン転

- 7 -

この再生触媒を用いメタクロレインの酸化を通常の条件下で行なつたところ、活性、選択性とも劣化促進テスト以前の新規に調製された触媒とはほとんど同じ性能に回復していた。またこの再生触媒のX線回折測定の結果、劣化触媒に見られた三酸化モリブデンに帰属される回折線はまったく見られず、ヘテロポリ酸構造が再生されることがわかつた。しかも BET 比表面積の測定結果でも初期触媒と同じ値を示し、本発明の再生方法により、劣化触媒が化学的、物理的にほぼ初期触媒と同等に再生されたことになる。

これに対して上記再生処理の際にビリジンを用いた場合には、そのX線回折の測定結果では、三酸化モリブデンに帰属される回折線は消失せずまた BET 比表面積も劣化触媒よりもむしろ小さくなり非常に好ましくない結果となつた。しかもメタクロレインの酸化においてもその性能は初期触媒に比べ非常に悪く、むしろ劣化触媒の性能を下回る結果となり、本発明方法による再生処理の効果がいかに大きいかがわかる。

- 9 -

-309-

化率、メタクリル酸選択性いずれも劣化促進以前の触媒に比べかなり低下しており、また X 線回折の測定結果では初期触媒には見られなかつた、三酸化モリブデンの回折線が現われ、モリブドバナドリン酸構造の崩壊現象が起つていることが認められた。また BET 比表面積の測定結果ではその値が初期触媒の 6 割程度にまで低下しており化学的にも物理的にも大きな変化が起つており、これが触媒性能の劣化原因であることを突き止めた。

この劣化触媒を水に分散し所定量のビリジンを加え加熱攪拌後硝酸を加え酸性に調整し、えられたスラリーを蒸発乾燥し、成型した後揮発成分を除去するため 100～300℃ の範囲で乾燥した。次に不活性ガスたとえば、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス等の雰囲気中 200～600℃ の範囲で常圧もしくは減圧下ビリジンを完全に脱離せしめ、さらに空気気流中 100～400℃ の範囲で活性化を行ない再生触媒とした。また成型後の触媒物質を空気気流中で常温から 400℃ まで昇温処理するだけでも再生触媒とすることができる。

- 8 -

ここで用いるビリジンの量については、初期触媒の組成により異なるが、劣化触媒の 5～50 重量もの範囲で使用できる。

また、ビリジン以外の本発明記載の含銅素ヘテロ環化合物についてもビリジン処理と同様の結果が認められた。

すなわち、本発明方法における含銅素ヘテロ環化合物による再生方法は、活性劣化の原因を根本的に改善し、劣化触媒をすぐれて高水準を初期の状態に戻すものであり、しかも回収触媒は全量をそのまま再生に使用でき、工業的に非常に有利な方法であると言える。

以下実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によつて限定されるものではない。

なお実施例および比較例中のメタクロレイン転化率、メタクリル酸選択性およびメタクリル酸単流収率については次の定義に従うものとする。

$$\text{メタクロレイン} \quad \frac{\text{消費メタクロレインのモル数}}{\text{転化率(モル%)} \times 100} \\ \text{供給メタクロレインのモル数}$$

- 10 -

$$\text{メタクリル酸選択性率(モル%)} = \frac{\text{生成メタクリル酸のモル数}}{\text{消費メタクロレインのモル数}} \times 100$$

$$\text{メタクリル酸単流収率(モル%)} = \frac{\text{生成メタクリル酸のモル数}}{\text{供給メタクロレインのモル数}} \times 100$$

また触媒の性能試験ならびに劣化促進試験は次に示す方法に従つて行なつた。

#### [触媒性能試験]

約  $5\text{ mm} \phi \times 5\text{ mm L}$  の円柱型に成型した触媒  $4.0\text{ ml}$  を内径  $2.0\text{ mm}$  のステンレス製 U字管に充填し、所定の温度の溶融塩浴中に浸漬し、該管内に容量比でメタクロレイン：酸素：窒素：水 =  $1 : 3 : 3.6 : 1.0$  の原料混合ガスを空間速度  $1.000\text{ hr}^{-1}$  (NTP) で通過させた。

#### [劣化促進試験]

触媒性能試験に供した触媒と同じもの  $2.50\text{ ml}$  を内径  $2.0\text{ mm}$  のステンレス製 U字管に充填し、 $380^\circ\text{C}$  の溶融塩浴中に浸漬し、該管内に容量比でメタクロレイン：酸素：窒素：水 =  $2 : 6 : 3.2$

- 11 -

時間連続して行なつたところ表-1に示す結果を得た。またX線回折の測定の結果、劣化促進試験後の触媒では初期触媒にはまつたく見られなかつた  $2\theta = 27.3^\circ, 12.7^\circ, 23.3^\circ$  および  $25.6^\circ$  度付近等に三酸化モリブデンに帰属される強い回折線が現われヘテロポリ酸構造が一部崩壊していることが認められた。

次にこの劣化触媒を用いて下記の方法により再生処理を行なつた。

劣化触媒  $5.0\text{ ml}$  を水  $1.00\text{ ml}$  に分散させ  $70^\circ\text{C}$  に加熱攪拌した。これにビリジン  $5\text{ ml}$  を加え  $70^\circ\text{C}$  で  $15$  分間保持した後硝酸(比重  $1.38$ )  $5\text{ ml}$  を加え、攪拌下に濃縮した。えられた粘土状物質を  $120^\circ\text{C}$  で  $15$  時間乾燥した後、 $5\text{ mm} \phi \times 5\text{ mm L}$  の円柱型に成型した。これを  $200^\circ\text{C}$  で乾燥後、窒素気流中  $430^\circ\text{C}$  で  $3$  時間、つづいて空気気流中  $400^\circ\text{C}$  で  $2$  時間焼成し、再生触媒とした。再生触媒の性能および BET 比表面積の測定結果は表-1に示した様に初期触媒とほとんど同じ値を示した。またX線回折の測定の結果、劣化触媒に

:  $1.0$  の原料混合ガスを空間速度  $2.000\text{ hr}^{-1}$  (NTP) で  $500$  時間連続して通過させた。

#### 実施例 1

加熱した水  $8.00\text{ ml}$  にバラモリブデンアンモニウム  $35.32\text{ g}$  とメタバナジン酸アンモニウム  $19.5\text{ g}$  を溶解し攪拌した。この溶液にリン酸(8.5重量%)  $25.0\text{ g}$  を加えつづいて硝酸(比重  $1.38$ )  $16.0\text{ ml}$  と硝酸セシウム  $48.7\text{ g}$  および硝酸銅  $2.83\text{ g}$  を水  $200\text{ ml}$  に溶かした溶液を加え攪拌下に加熱濃縮した。得られた粘度状物質を  $5\text{ mm} \phi \times 5\text{ mm L}$  の円柱型に成型し  $250^\circ\text{C}$  で乾燥後、空気気流中  $400^\circ\text{C}$  で  $4$  時間焼成し酸素を除く金属元素の原子比で  $\text{P} : \text{Mo} : \text{V} : \text{Cs} : \text{Ag} = 1.3 : 1.2 : 1 : 1.5 : 0.1$  なる組成の触媒を得た。

X線回折(対陰極  $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ )の測定の結果からこの触媒はモリブドバナドリン酸およびその一部金属塩を主成分とする組成のものであつた。この触媒の性能および BET 比表面積の測定結果を表-1に示す。

この触媒  $2.50\text{ ml}$  を用いて劣化促進試験を  $500$

- 12 -

見られた三酸化モリブデンによる  $2\theta = 27.3^\circ, 12.7^\circ, 23.3^\circ$  および  $25.6^\circ$  度付近の回折線は消失しており初期触媒と同様の組成のものとなつていた。

実施例 1	初期触媒	反応温度 (°C)	メタクロレイン化率 (モル%)	メタクリル酸選択性率 (モル%)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	表-1	
						劣化促進試験 後の触媒	再生触媒
		280	84.1	74.6	6.2.7	3.1	
		280	48.4	64.3	31.1	2.0	
		280	83.4	75.5	63.0	3.2	
		280	47.8	61.0	29.2	1.9	
比較例 1	再生触媒						

- 13 -

-310-

## 比較例 1

実施例 1 の劣化触媒 5.0 ml を用いてビリジンの使用量を零（ゼロ）とした以外は実施例 1 と同様の再生処理を行なつた。X 線回折の測定結果では、 $2\theta = 27.3^\circ, 12.7^\circ, 23.3^\circ$  および  $25.6^\circ$  度付近の三酸化モリブデンによる回折線は消失せず、また表一に示した様に比表面積も非常に小さく、触媒性能の回復はまつたく認められなかつた。

## 実施例 2～3

実施例 1 の再生処理の際に使用したビリジンを同量のビペリジンあるいはビペラジンにかえた以外は実施例 1 と同様の方法で再生した。再生触媒の性能を表一に示した。

表一					
実施例	使用した含腐 錫ヘテロ環化 合物	反応温度 (°C)	メタクロレ イン転化率 (モル%)	メタクリル 酸選択率 (モル%)	メタクリル 酸単流収率 (モル%)
2	ビペリジン	280	82.9	74.9	62.1
3	ビペラジン	280	83.2	75.2	62.6

## 実施例 4

加熱した水 800 ml にパラモリブデン酸アンモニウム 35.3.2 g とメタバナジン酸アンモニウム 9.75 g を溶解し攪拌した。この溶液にビリジン 80 g とリン酸（8.5 重量%）21.1 g を加えつづいて硝酸（比重 1.38）160 ml と硝酸ルビジウム 12.3 g、硝酸タリウム 31.1 g および硝酸銅 4.03 g を水 200 ml に溶かした溶液を加え攪拌しながら加熱蒸縮した。えられた粘土状物質を 5 mm × 5 mm L の円柱状に成型し 250 °C で乾燥後、窒素気流中 450 °C で 4 時間、つづいて空気気流中 400 °C で 2 時間焼成し組成を除く金属元素の原子比で P : Mo : V : Rb : Ta : Cu = 1.1 : 1.2 :

- 15 -

0.5 : 0.5 : 0.7 : 0.1 なる組成の触媒をえた。X 線回折の測定結果よりこの触媒の組成はモリブドバナドリン酸およびその一部金属塩を主成分とするものであつた。

この触媒 250 mg を用いて劣化促進試験を行なつた。初期触媒および劣化促進試験後の触媒の性能および BET 比表面積の測定結果を表一に示した。また X 線回折の測定の結果、劣化促進試験後の触媒では初期触媒にはまつたく見られなかつた三酸化モリブデンによる回折線が、 $2\theta = 27.3^\circ, 12.7^\circ, 23.3^\circ$  および  $25.6^\circ$  度付近等に認められヘテロポリ酸構造が一部分解していることが判明した。

次に、この劣化触媒を用いて下記の方法により再生処理を行なつた。

劣化触媒 5.0 ml を水 100 ml に分散させ、70 °C で加熱攪拌した。これに濃度 2 規定の硝酸水溶液 3.3 ml にキノリン 5 ml を溶解した溶液を加え 70 °C で 20 分間保持した後、攪拌下に加熱蒸縮した。これを 120 °C で 1.5 時間乾燥した後、5 mm ×

- 16 -

5 mm L の円柱状に成型し 200 °C で乾燥後、窒素気流中 430 °C で 4 時間、つづいて空気気流中 400 °C で 3 時間焼成し再生触媒とした。再生触媒の性能は表一に示した様に初期触媒とはほとんど同じ性能であつた。また比表面積も回復しており、X 線回折の測定結果でも劣化触媒に見られた三酸化モリブデンによる回折線はまつたく認められず、初期触媒と同じ組成に回復していることがわかつた。

## 比較例 2

実施例 4 の劣化触媒の再生処理の際にキノリンを用いない以外は実施例 4 と同様の再生処理を行なつた。X 線回折の測定結果では  $2\theta = 27.3^\circ, 12.7^\circ, 23.3^\circ$  および  $25.6^\circ$  度付近等の回折線は消失せず、三酸化モリブデンの存在が認められた。また表一に示した様に触媒性能および比表面積の回復はまつたく認められなかつた。

- 17 -

-311-

- 18 -

表 - 3

	反応温度 (℃)	メタクロレイン 転化率 (モル%)	メタクリル酸 還元率 (モル%)	メタクリル酸 単流收率 (モル%)	BET比表面 積 (m <sup>2</sup> /g)
実験例 1 初期触媒	290	90.8	88.4	80.3	3.9
" 劣化足道試験 後の触媒	290	75.8	70.0	52.7	2.4
" 再生触媒	290	92.1	87.0	80.1	4.1
比較例 2 再生触媒	290	73.2	69.2	50.7	2.2

- 19 -

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社  
 代 球 人 山 口 剛 男 